

## FORMATION OF FERRITE FILM

Patent Number: JP1246149  
Publication date: 1989-10-02  
Inventor(s): IBATA AKIHIKO; others: 03  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent:  JP1246149  
Application Number: JP19880072507 19880325  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01G49/00; H01F41/24  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### Abstract

---

PURPOSE:To form a uniform ferrite film at a sufficient deposition rate with the pretreatment omitted by making the surface of a substrate specifically coarse in carrying out ferrite plating.

CONSTITUTION:A substrate with its surface roughness of  $\geq 0.01\text{ }\mu\text{m}$  in terms of centerline mean roughness (Ra) is fed with a plating solution containing Fe(II) ion and an oxidizing agent such as NaNO<sub>2</sub> to form the objective ferrite film in a nonoxidative atmosphere such as N<sub>2</sub> gas. The material constituting said substrate contains at least one element selected from O, S and N, being esp. an oxide [e.g., alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), beryllia (BeO), steatite (MgO·SiO<sub>2</sub>), magne sia (MgO)].

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-246149

⑬ Int. Cl. 4

C 01 G 49/00  
H 01 F 41/24

識別記号

府内整理番号

Z-7202-4C  
7354-5E

⑭ 公開 平成1年(1989)10月2日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全5頁)

⑮ 発明の名称 フェライト膜の形成方法

⑯ 特 願 昭63-72507

⑰ 出 願 昭63(1988)3月25日

⑮ 発明の名称	井 端 昭 彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 発明の範囲	川 又 肇	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 発明者	阿 部 正 紀	東京都大田区西嶺町9丁目6番705号	
⑱ 発明者	玉 浦 裕	神奈川県横浜市港南区日野6丁目11番13-105号	
⑲ 出願人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑳ 代理人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

## 明細書

## 1、発明の名称

フェライト膜の形成方法

## 2、特許請求の範囲

(1) 金属イオンとして少なくとも第1鉄イオン、第1鉄イオンを酸化するための酸化剤を少なくとも含んだ液を非酸化性雰囲気で、基体表面の表面あらさが中心線平均粗さ( $R_a$ )で $0.01\mu\text{m}$ 以上である基体の表面上にフェライト膜を堆積させることを特徴とするフェライト膜の形成方法。

(2) 基体あるいは基体表面が主として酸素、窒素、あるいは硫黄の少なくとも1元素を含む物で構成される請求項1記載のフェライト膜の形成方法。

(3) 基体あるいは基体表面が主として酸化物で構成される請求項1記載のフェライト膜の形成方法。

(4) 酸化物が主として $MgO$ である請求項3記載のフェライト膜の形成方法。

(5) 酸化物が主として $MgO$ である請求項3記載のフェライト膜の形成方法。(6) 酸化物が主として $MgO$ である請求項3記載のフェライト膜の形成方法。(7) 酸化物が主として $BeO$ である請求項3記載のフェライト膜の形成方法。

(8) 基体あるいは基体表面が酸化物のセラミックスである請求項3記載のフェライト膜の形成方法。

## 3、発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子などに広く応用されているスピネル型フェライト膜の作製におけるフェライトメッキ膜の形成方法に関するものである。

## 従来の技術

フェライトメッキとは、例えば、特開昭59-111929号公報に示されているように、固体表面に、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオ

ンを含む水溶液を接触させて、固体表面に  $\text{FeOH}^+$  またはこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、次いで、吸着した  $\text{FeOH}^+$  を酸化させることにより  $\text{FeOH}^{2+}$  を得、これが水溶液中の水酸化金属イオンとの間でフェライト結晶化反応を起こし、これによって固体表面にフェライト膜を形成することをいう。

従来、この技術をもとにメッキ膜の均質化、反応速度の向上等を計ったもの（特開昭60-140713号公報）、固体表面に界面活性を付与して種々の固体にフェライト膜を形成しようとするもの（特開昭61-30674号公報）、あるいはフェライト膜の形成速度の向上に関するもの（特開昭61-179877号公報ないし特開昭61-222924号公報）がある。

フェライトメッキは、膜を形成しようとする固体が前述した水溶液に対して耐性があれば、何でもよく、さらに、水溶液を介した反応であるため、温度が比較的低温（水溶液の沸点以下）でスピネル型フェライト膜を作製できるという特徴がある。

あたり基板の表面はなんらかの前処理を必要とする。

#### 課題を解決するための手段

以上の課題を解決するために本発明は、フェライトメッキにおいて、フェライト膜を形成する基体表面の表面あらさが中心線平均粗さ（Ra）で 0.01  $\mu\text{m}$  以上としたものである。

#### 作用

前述した限定した基板を用いることによって、これまでフェライト膜を形成しようとする基板表面に種々の前処理（プラズマ処理、バラジウム処理等）が必要であったが、前処理なしで基板表面に直接フェライト膜を形成することができる。

#### 実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

本発明のフェライトメッキ膜の形成方法の基本的な部分は、公知の方法と大部分同じである。

しかし、フェライトメッキする固体、つまり基体あるいは基体表面が前述したような条件を満足したものだけに、これまで認められていない前

そのため、他のフェライト膜作製技術に比べて、固体の限定範囲が小さい。

ただし、固体の表面全域にわたって、 $\text{FeOH}^+$  の吸着に対して十分な界面活性を有する必要がある。

#### 発明が解決しようとする課題

しかし、前述したように、これまでに種々の改善が提案されているが、まだまだ十分な生産性が得られるまでのフェライト膜の作製方法が得られていない。

例えば、前述した特開昭69-111929号公報では、ポリイミドフィルムへのメッキに対しては、クロム酸混液で表面処理を行い、ステンレス板に対してはマグネタイト形成後、所定のフェライト膜を作製する。石英ガラスに対しては、バラジウム処理を行ってから所定のメッキする。

一方、特開昭61-30674号公報では、ポリイミドフィルム、鋼板、ステンレス板、ガラス、アルミナ等へのメッキに対しては、プラズマ処理後、メッキを行う。

このように、フェライトメッキ膜を作製するに

処理なしで直接フェライト膜を形成できるという現象を見出すことができた。その原因については不明である。

ある程度以上の表面粗さを有していることによって、 $\text{FeOH}^+$  の吸着や酸化反応あるいはフェライト結晶化反応に対して、特に吸着等に対してプラスに働き、水溶液中で生成した微粒子が基体表面、つまりフェライト結晶化反応をしている表面にとらえられたり、あるいは集まり、さらには膜成長を促進・加粗するのかもしれない。また、ある程度以上の表面粗さを有していることによって、実質的な基体の表面積が増加して吸着等の反応に携わる面積の増加も影響を与えているのかもしれない。結果として、材質には無関係に前処理なしにフェライト膜を形成することができる。

この傾向は、フェライトメッキの方法でもスプレーコート法、スピニコート法、あるいはスプレー・スピニコート法で、特にその傾向が著しかった。

本発明のフェライトメッキ膜の形成方法の基本

的な部分は、一般に知られた方法と大部分同じであり、これまでに種々の方法が提案されている。例えば、一例として、現時点で最もよいとされている種々の改善がなされたスプレースピンコート法について説明する。装置の概略図を第1図に示す。3はフェライトメッキ膜を形成しようとする基板(基体)であり、基板表面の表面あらさが中心線平均粗さ( $R_a$ )で $0.01 \mu\text{m}$ 以上である。4は基板3を取り付けて、回転することができる回転台である。メッキに必要な液はいくつかに分割して供給するがこの図では2分割した場合を示す。1および2はメッキ液を基板3に供給するためのノズルである。適当なノズル1または2を選択することによって、液を滴下あるいは噴霧状等で供給することができる。5および6は、各メッキ液を貯蔵するタンクである。また、図に示すように基板3および回転台4等のフェライトメッキ反応を行う部分はケースによって仕切られ、非酸化性(例えば窒素)ガスをケース内に送ることによって、非酸化性雰囲気にする。タンク5には、

実験的に特にフェライト膜形成に対して相性がよかつたものが、酸素、窒素あるいは硫黄のいずれか1つ以上を含むものあるいは特に酸化物類である。

この酸化物としては、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ムライト( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、ベリリア( $\text{BeO}$ )、ステアタイト( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、フォルステライト( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、マグネシア( $\text{MgO}$ )、チタニア( $\text{TiO}_2$ )、チタニア+ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、チタニア+マグネシア等の各種セラミックス、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ などのガラスセラミックス、 $\text{CuO}$ 、 $\text{NiO}$ などの金属酸化物あるいはフェライト等の鉄を含んだ酸化物などがある。

次に本発明の更に具体的な実施例について説明する。

#### (実施例1)

脱気した(あらかじめ窒素ガスを通じた)蒸留水 $2\text{ l}$ に塩化第1鉄4g、塩化ニッケル4gおよび塩化亜鉛 $60\text{ mg}$ をそれぞれ溶解した水溶液

例えば酸化剤として亜硝酸ナトリウム $\text{NaNO}_2$ を用い、さらに緩衝剤として酢酸アンモニウム $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ をいれた水溶液(酸化液)を入れ、タンク6に少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液(反応液)を入れて、ポンプ等で液を装置内にノズル1および2を通して供給する。基板3には、回転台4により回転した状態で各液が供給される。回転台4は、ヒーター等により $60 \sim 100^\circ\text{C}$ に加熱する。このようにして、基板3上でフェライト結晶化反応を行わせて、基板3にフェライトメッキ膜を形成する。

基板3の材質としては、特に限定はないがいくつか例をあげると、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)などの各種プラスチック類、銅、ニッケル、銀、金、タンクステン、モリブデン、白金、パラジウム、鉄、鉄合金などの金属類、各種の有機積層板、つまり紙基材エポキシ、ガラス布基材エポキシ、ガラス基材ポリエステル、ガラス布基材テフロン等の積層板など、各種ガラス類、セラミックスなどがある。実

(反応液)を作製した。さらに別の溶液として、蒸留水 $2\text{ l}$ に亜硝酸ナトリウム1gと酢酸アンモニウム10gを溶解した水溶液(酸化液)を作製した。

これらの溶液を用いて、第1図に示すような装置でフェライトメッキを行った。装置には窒素ガスを毎分 $1.5\text{ l}$ で送り込み非酸化性雰囲気を得、回転台をヒーターにより $80^\circ\text{C}$ 一定にした。回転台は毎分 $300\text{ rpm}$ 回転の速度で回転させた。各溶液は装置上部にある2つのスプレーノズルによって、別々に基板表面にそれぞれ毎分 $95 \mu\text{m}^2$ の流量で噴霧状にして、供給した。約20分間メッキを行った。

メッキに用いた基板はアルミナ基板であり、その表面粗さは中心線平均粗さ( $R_a$ ,  $\mu\text{m}$ 単位)で表1に示すような種々のものを用いた。

各基板のメッキ膜の厚みおよびフェライト膜の堆積速度を表1に示す。基板No.4では、フェライトメッキは行えたが、非常に厚みムラが多く、実用に耐えるものではなかった。表1の値は、基

板内の  $14 \times 21$  mm の部分の平均膜厚である。 $R_a = 0.01 \mu$  以上の基板(基板 No. B 以降)では厚みムラのない膜厚の均一なフェライトメッキ膜を得ることができた。しかも、これまでにない速い堆積速度である。

表1 各基板の表面粗さと膜厚(μm)、堆積速度(μm/min)

基板No	A	B	C	D	E	F
$R_a$	0.006	0.01	0.05	0.1	0.4	0.8
膜厚	0.3	1.0	1.1	1.2	1.2	1.3
堆積速度	0.015	0.06	0.055	0.06	0.06	0.065

比較のために、基板をバイレックスガラス(商標:コーニング社)、 $R_a < 0.005 \mu$  にして同様にメッキを行ったが、得られたフェライトメッキ膜の膜厚は  $0.1 \sim 0.3 \mu$  (堆積速度で  $0.005 \sim 0.015 \mu/\text{分}$ ) であったが、非常に膜厚のムラが多く、均一なメッキ膜が得られなかった。

## (実施例2)

脱気した(あらかじめ窒素ガスを通じた)蒸留水  $2\ell$  に塩化第1鉄  $4\%$  と塩化ニッケル  $4\%$  および塩化亜鉛  $50\text{mM}$  をそれぞれ溶解し、反応液を作製した。さらに、蒸留水  $2\ell$  に亜硝酸ナトリウム  $1\%$  と酢酸アンモニウム  $1\%$  を溶解して酸化液を作製した。

これらの溶液を用いて、実施例1と同様にフェライトメッキを行った。用いた基板は主として  $MgO \cdot SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BeO$  からなる3種類である。表面粗さは  $R_a$  でそれぞれ  $0.2$ 、 $0.1$ 、 $0.3 \mu$  であった。得られたフェライトメッキ膜の膜厚は3種類の基板ともほぼ同じで約  $1.2 \mu$  (堆積速度で  $0.08 \mu/\text{分}$ ) であり、膜厚が均一で、十分な付着強度を有した膜が得られた。

## (実施例3)

脱気した(あらかじめ窒素ガスを通じた)蒸留水  $2\ell$  に塩化第1鉄  $4\%$  と塩化ニッケル  $4\%$  および塩化亜鉛  $50\text{mM}$  をそれぞれ溶解し、反応液を作製した。さらに、蒸留水  $2\ell$  に亜硝酸ナトリウム  $1\%$  と酢酸アンモニウム  $1\%$  を溶解して酸化液を作製した。

これらの溶液を用いて、実施例1と同様にフェ

ライトメッキを行った。用いた基板は  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3$  ガラスセラミックス基板である。表面粗さは  $R_a = 0.1 \mu$  であった。得られたフェライトメッキ膜の膜厚は約  $1.1 \mu$  (堆積速度で  $0.055 \mu/\text{分}$ ) であり、膜厚が均一で、十分な付着強度を有した膜が得られた。

## (実施例4)

実施例1と同様に反応液および酸化液を各  $2\ell$  作製した。

この溶液をそれぞれ17回(合計各液:  $34\ell$ )作製し、これらの溶液を用いて、実施例1と同様にフェライトメッキを行った。メッキ時間は7時間であった。基板はアルミナ基板と前述したガラス基板の2種類である。アルミナ基板の表面粗さは  $R_a = 0.2 \mu$  であった。得られたフェライトメッキ膜の膜厚はアルミナ基板では、 $25 \mu$  であったが、ガラス基板では、フェライト膜が一部剥離していた。

本実施例では、これまでにない大きな膜厚( $25 \mu$ )のフェライトメッキ膜を得ることができた。

でき、しかも堆積速度が速いため比較的短時間で得られる。

## (実施例5)

脱気した(あらかじめ窒素ガスを通じた)蒸留水  $2\ell$  に塩化第1鉄  $6\%$  と塩化ニッケル  $4\%$  および塩化亜鉛  $50\text{mM}$  をそれぞれ溶解し、反応液を作製した。さらに、蒸留水  $2\ell$  に亜硝酸ナトリウム  $1\%$  と酢酸アンモニウム  $1\%$  を溶解して酸化液を作製した。

これらの溶液を用いて、実施例1と同様にフェライトメッキを行った。用いた基板は石英ガラス板、ポリイミドフィルム、ステンレス板、銅板、銅張りガラス布基材エポキシの5種類である。表面粗さは全て  $R_a = 0.1 \mu$  であった。得られたフェライトメッキ膜の膜厚は5種類の基板で大きな差がなく約  $1.1 \mu$  (堆積速度で  $0.055 \mu/\text{分}$ ) であり、膜厚が均一で十分な付着強度を有した膜が得られた。

## 発明の効果

本発明によって、実施例で述べたように、これ

まで必要としていた基板表面の前処理を省略して、直接フェライトメッキ膜を基板上に作製することができる。しかも、十分速い堆積速度で均一なフェライト膜を形成することができ、しかも、各種電子部品等への適用に十分な高膜厚の単層のフェライト膜を得ることができる。さらに、十分な付着強度を有するフェライト膜が得られる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例に用いたフェライトメッキ膜の形成装置の概略図である。

1, 2 ……ノズル、3 ……基板、4 ……回転台、5, 6 ……タンク。

代理人の氏名弁理士中尾敏男ほか1名

第1図

